

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PROG:  
SS 3 PSTG (1)

423/447,3

-1-

AN - 82-117622  
TI - PRODUCTION OF CARBON FIBER THROUGH VAPOR-PHASE PROCESS  
PA - (2000200) SHOWA DENKO KK  
IN - ENIO, MORINOBU; KOYAMA, TSUNEO  
PN - S2.07.22 J57117622, JP 57-117622  
AP - 81.01.14 81JP-003149, ~~56-3149~~  
SO - S2.10.27 SECT. C, SECTION NO. 131; VOL. 6, NO. 214, PG. 35.  
IC - D01F-009/12  
JC - 15.1 (FIBERS--Yarns)  
FKW - R052 (FIBERS--Carbon Fibers)  
AB - PURPOSE: In a vapor-phase process for making carbon fiber, ultrafine particles of heat-resistant metal or a metal compound are made to stay in the carbon fiber-forming zone, thus producing carbon fiber efficiently in high yield.  
CONSTITUTION: For example, a core tube of alumina is set in an electric furnace horizontally. In the meantime, ultrafine particles of heat-resistant metal in Group IVa, Va, VIA or VIII of the Periodic table such as Ti, V, Mo or Fe or metal compound such as V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TaC, Ni<sub>3</sub>N with particle sized of less than 300 angstroms are suspended in ethanol and the suspension is sprayed on the surface of graphite base plate. The base plate is set in the core tube and a hydrocarbon such as benzene of 1-60% in proportion is introduced together with a carrier gas such as hydrogen into the core tube, further the tube is heated up to 950-1,300 Deg. C to form carbon fiber. Finally, cooled, then the carbon fiber is taken out.

SS 4 /C?

ISFR: :

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-117622

⑫ Int. Cl.  
D 01 F 9/12類別記号 疾内整理番号  
7195-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ 気相法による炭素繊維の製造法

⑮ 特許 昭56-3149

⑯ 出願 昭56(1981)1月14日

⑰ 発明者 速藤守信

須坂市北原町615

⑪ 発明者 小山恒夫

長野市真島町梵天974

⑫ 出願人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9  
号

⑬ 代理人 弁理士 菊地精一

## 明　　細　　書

## 1. 発明の名称

気相法による炭素繊維の製造法。

## 2. 特許請求の範囲

(1) 気相法による炭素繊維の製造法において、

炭素繊維の生成領域に粒径が300Å以下の超微粒子状の耐熱性金属あるいは金属化合物を存在させることを特徴とする方法。

(2) 耐熱性金属が周期律表の第4族、第5族、第6族、第8族の元まである特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は炭化水素の熱分解による気相法炭素繊維の製造法に関する。

炭素繊維は有機繊維の炭化により製造される他、気相法によつても製造できることが知られている。特に後者の繊維は結晶欠陥が極めて少く、そのため引張り強度、弾性率とも前者のそれよりも著しく高いのが特徴である。

気相法炭素繊維の製造法は種々提案されているが、本発明者は先に特定の元素の存在下で製造する方法を提案した(特開昭52-103528)。この方法はFe, Cr, Ni等の微粉末が炭素繊維の生成に寄与することが実験により確認されたものであるが、これらの微粉末が炭素繊維の生成において、如何なる作用機構をもつてゐるかは充分明らかでなかつた。その実験においては微粉末は50μ以下、あるいは10μ以下のものが用いられていた。これらの微粒は広い粒度分布をもつものであり、当然直径数百μ以下のいわゆる超微粒子まで含まれていることは云うまでもない。そしてこの微粒を用いた場合、実際にも微粒子が炭素繊維の先端に付着しているのが見られ、これが炭素繊維の生成に関与していることがわかり、既に発表もされている。しかし、これまでの研究では超微粒子が炭素繊維の生成に影響に作用し、これが炭素繊維の収量に対して極めて大きな効果を与えることについては全く解明されていなかつた。

本発明は炭素繊維の製造において金属もしくは

その化合物の超微粒子、即ち、10nmが直徑300Å以下の粒子を用いることを特徴とする。

金属は耐熱性であることが必要であり、具体的には Ti, Zr 等の周期律表の第 4 族、V, Nb 等の第 5 族、Cr, Mo 等の第 6 族、Ta 等の第 7 族、Fe, Co 等の第 8 族の元素が適し、特に望ましいのは第 5 族、第 8 族元素である。

これらの金属の超微粒子は例えば金属を H<sub>2</sub> あるいはアルゴン等の雰囲気下で加熱して蒸発させ、これを

液状に凝縮することによって多量に得られる。

金属化合物は、炭素繊維の生成がヤカリアガスとしての水素ガスの存在下で 1000°C で直徑の直度でとり行なわれる。この雰囲気下において、H<sub>2</sub> ガスにより還元されて純金属となるものもある。具体的には前記した金属の酸化物、塩化物、その他塩類でもよい。その場合の直度は還元された金属が直徑 300 Å 以下になるようとする。

炭素繊維は炉芯管内に及けられた基板上に発生

れにアルゴン、窒素ガス等の不活性ガスを 1 部併合してもよい。混合の割合は H<sub>2</sub> ガスが 30% 以上とすることが好ましい。金属化合物を用いた場合は炭素繊維の生成条件下において、H<sub>2</sub> ガスにより還元されて金属となるものもある。

ヤカリアガスと炭化水素ガスの混合ガス中、炭化水素ガスの含有率は 1 ~ 60% の範囲が適当である。そしてこの範囲でベンゼン等 C/H の高い炭化水素を用いる場合はヤカリアガスを多くし、メタン等 C/H の低いものでは少くすることが好ましい。

加熱温度は一般的には 950 ~ 1300°C の範囲で選ばれる。この範囲で、メタン等分子の炭化水素の場合は高目の温度、脂肪族高分子及び芳香族炭化水素ではやや低目の温度が最も適する。

気相法炭素繊維の形成は、先ず長さ方向の成長傾いて太さ方向の成長が別々に起り、直度、速度等の条件によって、その主体が変化する。直度をやや低く、例えばベンゼンの場合 950 ~ 1050°C では長さ方向の成長がとり行なわれる。即ち、

それがスリット 1 リットル通過の方法であるので前記の超微粒子はこの基板上に例えばアルコールなどの揮発性の分散液に懸濁させスプレー等により散らし、乾燥して使用する。炭素生成の際粒子は各繊維の頭部に付くだけであるから、粒子の散布量は生成する繊維の量に対しては極めてわずかであり、基板上に孤立した状態で分散していれば充分であり、上記のように粒子をアルコールに懸濁させ、スプレー工程によつて準備することができる。これを特にシーデンダ (Seed) と云う。

このシーデンダした基板を用いて炭素繊維を製造するには基板を炉芯管内に設入し、これに炭化水素ガスをヤカリアガスと共に流し、所定の温度に上げる。炉芯管はコランダム質、石英質等のものが適する。基板はアルミニウムも好ましいが、セラミック質のものも使用可能である。炭化水素はベンゼン、トルエン、メタン、エタン等多くの炭化水素が使用できる。

ヤカリアガスには H<sub>2</sub> ガスが用いられるが、こ

太さ 0.1 μm 以下の細い炭素繊維の形成が主となる。温度がそれ以上では炭素繊維の直度が増加する大さの成長が主にとり行なわれる。またこの繊維形成過程はガスの流速を調整することによつても変えることができる。混合ガスの流速は一般的には 5 ~ 150 cm/min (炉芯管断面平均) の範囲で用いられるが、炭素繊維の形成はこれよりさらに早い速度下で行なうこともできる。

実際の炭素繊維製造において、これを能率的に行なうには一例として以下のようない方法がある。

炭素繊維生成炉を二つ直列に及け、その条件は用いる炭化水素によつて多少異なるが、ベンゼン等芳香族炭化水素では、初段の炉温度を 950 ~ 1050°C にし、第二段の炉を 1050 ~ 1200°C にして、初段の炉で炭素繊維を形成させ、これを第二段の炉に徐々に移動させて大きさを成長させる。この工程を連続的に行なうことにより能率よく多量の炭素繊維を製造することができる。

炭素繊維の長さ方向の成長は 1 ~ 10 cm/Hr 程度であるので、目的とする繊維の長さを考慮して

る成長過程の段階時間や成長率を測定すれば殆んど任意にかつ再現性よくコントロールできる。

試験の大きさは数百Aから数百μの範囲まで可範であるが、用途を考慮し、一般的には市販のPAX系成長基板と同程度の10μの成長が適定される。

### 実施例

電気炉内にアルミナ質炉芯管（内径10mm、長さ100cm）を水平に設置し、その中に第1表の粗微粉を散布した黒鉛基板をセットした。基板は市5cm、長さ30cm、厚さ0.5cmで、粗微粉の散布は、これをエチルアルコール中に懸濁させ、スプレーにより行なつた。散布は基板上、ほば一様に行ない、その散布粗微粉量は約1mgであるつた。

炉芯管の1端にはガス導入管、他端には排出管を接続し、ガス導入管にはベンゼン蒸気を10容量含む水素ガスを毎分1000cc（流量）

温度で180分間保持した。次いで温度を1200℃に昇温し、その温度で60分間保持した。その後ガスを炉室に切替えて冷却し、基板を取り出した。生成した炭素繊維を基板から取り出して秤量した。結果を第1表に示す。（なお、生成量以外の特性はあまり大きな差がないので、代表的なものしか測定していない。）

第 1 表

基 板 材		生成炭素繊維				
	特 性	粒 度	生成量 (g)	織維径 平均(μ)	長さ 平均(cm)	引張り強さ kg/cm <sup>2</sup>
本	Fe	300μ下	20	10	20	27
	Ni	—	10	10	18	26
	V	—	5	—	—	—
	Nb	—	3	—	—	—
	Ta	—	3	—	—	—
	Ti	—	3	—	—	—
電	Mo	—	1	—	—	—
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	15	—	—	—
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	5	—	—	—
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	2	—	—	—
	Fe <sub>3</sub> C	—	13	—	—	—
	TaC	—	1	—	—	—
明	HNCO <sub>2</sub>	—	10	—	—	—
	Fe	10μ下	0.3	20	15	26
	Ni	20μ下	0.1	—	15	25
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10μ下	0.01	—	—	—
	Fe <sub>3</sub> C	—	0.1	—	—	—

(300μ下とあるのは殆んど大部分が100~300μの範囲のものである。)

第1表からわかるように粒径が300μ下の粗微粉を用いることにより、その収量において著しい効果が見い出され、気相法による炭素繊維の製造法として極めて優位である。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 勝地精一